

(12) NACH DEM VERTRAG ÜBER DIE INTERNATIONALE ZUSAMMENARBEIT AUF DEM GEBIET DES
PATENTWESENS (PCT) VERÖFFENTLICHTE INTERNATIONALE ANMELDUNG

(19) Weltorganisation für geistiges Eigentum
Internationales Büro



(43) Internationales Veröffentlichungsdatum
27. Oktober 2005 (27.10.2005)

PCT

(10) Internationale Veröffentlichungsnummer
WO 2005/100459 A1

(51) Internationale Patentklassifikation⁷: C08J 7/04, C09D 183/04, C04B 20/00, 26/00, 41/48, 41/49

AM, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, HR, HU, ID, IL, IN, IS, JP, KE, KG, KM, KP, KR, KZ, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LV, MA, MD, MG, MK, MN, MW, MX, MZ, NA, NI, NO, NZ, OM, PG, PH, PL, PT, RO, RU, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SM, SY, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, YU, ZA, ZM, ZW.

(21) Internationales Aktenzeichen: PCT/EP2005/004033

(22) Internationales Anmeldedatum:
15. April 2005 (15.04.2005)

(25) Einreichungssprache: Deutsch

(84) Bestimmungsstaaten (soweit nicht anders angegeben, für jede verfügbare regionale Schutzrechtsart): ARIPO (BW, GH, GM, KE, LS, MW, MZ, NA, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), eurasisches (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), europäisches (AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, MC, NL, PL, PT, RO, SE, SI, SK, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

(26) Veröffentlichungssprache: Deutsch

(30) Angaben zur Priorität:
10 2004 018 338.4 15. April 2004 (15.04.2004) DE

Veröffentlicht:

- mit internationalem Recherchenbericht
- vor Ablauf der für Änderungen der Ansprüche geltenden Frist; Veröffentlichung wird wiederholt, falls Änderungen eintreffen

(71) Anmelder (für alle Bestimmungsstaaten mit Ausnahme von US): STO AG [DE/DE]; Ehrenbachstrasse 1, 79780 Stühlingen (DE).

Zur Erklärung der Zweibuchstaben-Codes und der anderen Abkürzungen wird auf die Erklärungen ("Guidance Notes on Codes and Abbreviations") am Anfang jeder regulären Ausgabe der PCT-Gazette verwiesen.

(72) Erfinder; und

(75) Erfinder/Anmelder (nur für US): GROCHAL, Peter [DE/DE]; Bloisstrasse 20, 79761 Waldshut-Tiengen (DE).

(74) Anwalt: LEINWEBER & ZIMMERMANN; Rosental 7 / II. Aufgang, 80331 München (DE).

(81) Bestimmungsstaaten (soweit nicht anders angegeben, für jede verfügbare nationale Schutzrechtsart): AE, AG, AL,



WO 2005/100459 A1

(54) Title: COATING MATERIAL

(54) Bezeichnung: BESCHICHTUNGSMATERIAL

(57) Abstract: The invention relates to a coating material comprising a binding agent, at least one filler containing particles having a size and/or surface roughness of 100 pm or less, and a photocatalytically active agent. According to the invention, the binding agent is at least partially decomposed by a photocatalytic action, and a microstructured, self-cleaning surface is formed.

(57) Zusammenfassung: Die Erfindung betrifft ein Beschichtungsmaterial mit einem Bindemittel und mindestens einem Teilchen mit einer Größe und/oder Oberflächenrauhigkeit von 100 pm oder weniger aufweisendem Füllstoff sowie einem photokatalytisch wirksamen Mittel, wobei das Bindemittel zumindest teilweise durch die photokatalytische Wirkung abgebaut wird und eine mikrostrukturierte, selbstreinigende Oberfläche entsteht.

BESCHICHTUNGSMATERIAL

Die Erfindung betrifft ein Beschichtungsmaterial mit einem Bindemittel und einem Teilchen mit einer Größe von weniger als 10 µm und/oder einem eine Oberflächenrauhigkeit von weniger als 10 µm oder weniger aufweisenden Füllstoff sowie die Verwendung eines derartigen Beschichtungsmaterials zur Beschichtung von Fassaden und anderen Bauwerksteilen.

10 Beschichtungsmaterialien der vorstehend angegebenen Art werden aus optischen oder bauphysikalischen Gründen zur Beschichtung von Fassaden und anderen Bauwerksflächen eingesetzt. Dabei hat es sich allerdings als problematisch erwiesen, daß die Reinigung von mit solchen Beschichtungsmaterialien beschichteten Flächen oft schwierig und kostspielig ist. Daher wird schon seit langem nach Möglichkeiten gesucht, die Oberflächen
15 von mit derartigen Beschichtungsmaterialien beschichteten Flächen selbstreinigend auszuführen.

20 Im Zusammenhang mit dem Erhalt von selbstreinigenden Oberflächen sind schon lange Beschichtungsmaterialien auf Basis mineralischer Farben bekannt, die an der Oberfläche einem ständigen Abbau unterliegen. Durch diesen auch als „Kreidung“ bezeichneten Prozeß erneuern sich die Oberflächen ständig und anhaftender Schmutz wird mit der sich zersetzen den Beschichtung abgelöst. Diese Oberflächen haben allerdings den Nachteil, daß der ungleichmäßige und in einigen Fällen vollständige Abbau exponierter Stellen zu fleckigen Oberflächen führt und daß die Kreidung nicht nur einen schnellen Abbau der Beschichtung und somit verkürzte Sanierungsintervalle verursacht, sondern bei Berührung der beschichteten Oberfläche eine Verschmutzung des berührenden Stoffes (z. B. Kleidung) mit den Abbauprodukten der Beschichtung erfolgt.
25

30 Neben den selbstreinigenden Beschichtungsstoffen auf Basis mineralischer Farben sind auch selbstreinigende Beschichtungsmaterialien in Form von Silikonharzfarben bekannt geworden. Silikonharzfarben bilden eine hydrophobe Oberfläche, die von Niederschlagswasser kaum benetzt wird. Schmutzpartikel werden vom abfließenden Wasser von der Oberfläche gewaschen. Bei derartigen Beschichtungsmaterialien hat es sich allerdings als problematisch erwiesen, daß die zum Erhalt der Selbstreinigungseigenschaften benötigte Hydrophobie erst nach einer mehrmonatigen Bewitterung voll ausgebildet ist, weil erst
35

dann im Beschichtungsmaterial enthaltene wasserlösliche Bestandteile vom Regen vollständig ausgewaschen worden sind. Das führt aber dazu, daß innerhalb der ersten Monate nach Ausführung der Beschichtung eine verstärkte Verschmutzung auftreten kann. Eine solche Verschmutzungsneigung wird insbesondere nach langen Trockenperioden beobachtet,

5 tet, nach denen sich große Mengen von Schmutzpartikeln und Schadstoffen in der Atmosphäre befinden und vom Niederschlagswasser aufgenommen werden. Die Schmutzpartikel lagern sich auf benetzbarer Oberflächen ab und führen zu einer Beeinträchtigung des Aussehens der Fassaden und anderer verschmutzter Flächen, auf denen sie abgelagert sind.

10

In der WO 00/39049 ist die Herstellung selbstreinigender Flächen unter Verwendung von Beschichtungsmaterialien der eingangs beschriebenen Art beschrieben. Die in dieser Schrift beschriebenen Beschichtungsmaterialien enthalten Füllstoffe mit einer zumindest bimodalen Teilchengrößenverteilung, wobei einerseits Teilchen mit einer Teilchengröße von wenigstens 5 µm und andererseits Teilchen mit einer Teilchengröße von höchstens 3 µm eingesetzt werden. Mit derartigen Beschichtungsmaterialien wird erreicht, daß verschmutztes Regenwasser von der Oberfläche eines Gegenstands abläuft und auf der Oberfläche abgelegte Staubteilchen von den abrollenden Wassertropfen mitgenommen werden. Ferner ergibt sich bei Einsatz der in der genannten Schrift beschriebenen Beschichtungsstoffe durch das unter Verwendung der besonderen Füllstoffe erreichte Ablauen des Regenwassers eine dauerhaft trockene Fassade. Dadurch können Feuchteschäden, insbesondere an Wetterseiten der Fassade, vermieden werden. Des weiteren wird durch die erreichte Trocknung der Fassaden Mikroorganismen eine wichtige Lebensgrundlage, nämlich das Wasser, entzogen, so daß unter Verwendung der bekannten Beschichtungsmaterialien erhaltene Fassadenoberflächen auf natürliche Weise, ohne Zugabe von Bioziden, vor Befall von Pilzen, Algen, Flechten usw. geschützt werden können. Ein mit den aus der WO 00/39049 bekannten Beschichtungsmaterialien vergleichbares Beschichtungsmaterial ist auch in der EP 0 772 514 B1 beschrieben. Bei dem in dieser Schrift angegebenen Beschichtungsmaterial wird eine selbstreinigende Oberfläche dadurch erhalten, daß eine Oberflächenstruktur mit Erhebungen in einem Abstand von 5 bis 200 µm unter Verwendung von hydrophoben Polymeren oder dauerhaft hydrophobierten Materialien erzeugt werden, wobei darauf geachtet wird, daß die Erhebungen nicht durch Wasser oder durch Wasser mit Detergents ablösbar sind. Durch diese Mikrostruktur der Oberflächen wird eine selbstreinigende Eigenschaft erhalten, welche auf eine sogenannte Superhydrophobie, hervorgerufen durch spezielle Mikrostrukturen, zurückzuführen ist. Diese Eigenschaft ist als „Lotus-Effekt“ bekannt

geworden. Nach der genannten Schrift kann die gewünschte Oberflächenstruktur durch Nachbehandlung der Oberfläche, wie z.B. durch Prägen, Ätzen, Fräsen oder auch durch Bestauben der Oberflächen erreicht werden, wobei in jedem Fall sichergestellt werden soll, daß die so erhaltenen Erhebungen nicht durch Wasser oder durch Wasser mit Detergenzien abgelöst werden. Die in den genannten Schriften beschriebene selbstreinigende Oberflächenstruktur läßt sich auf glatten Oberflächen auch durch die Verwendung spezieller Sprays erreichen.

In der WO 00/06633 sind Beschichtungsmaterialien für Kunststoffe auf Basis an-
10 organischer Bindemittel und Füllstoffe beschrieben. Dabei können die in der bekannten Schrift angegebenen Beschichtungsmaterialien zusätzlich photokatalytisch wirksame Mittel zur Selbstreinigung durch Abbau organischer Verschmutzungen und Superhydrophilie enthalten. Die zur Herstellung der bekannten Materialien eingesetzten Bindemittel sind dabei stabil gegen den photokatalytischen Effekt der photokatalytisch wirksamen Mittel.

15

In der EP 0 916 411 A1 ist ein beschichtetes Produkt mit einer ersten Beschich-
tungslage und einer zweiten, ein photokatalytisch wirksames Mittel enthaltenden Beschich-
tungslage angegeben. Durch die in der genannten Schrift beschriebene Kombination zweier
Schichten wird eine photokatalytisch selbstreinigende Oberfläche geschaffen, die selbst
20 nicht durch die photokatalytische Wirkung abgebaut wird.

25

Bei Verwendung von aus der EP 0 772 514 B1 und der WO 00/39049 bekannten Beschichtungsmaterialien, wie z. B. den beschriebenen Sprays für glatte Flächen, hat sich allerdings gezeigt, daß die ursprünglich beobachteten herausragenden Selbstreini-
gungseigenschaften auch dann nicht dauerhaft erhalten werden können, wenn, wie in der EP 0 772 514 B1 herausgestellt, sorgfältig darauf geachtet wird, daß die Mikrostruktur nicht durch Wasser oder durch Wasser mit Detergenzien abgelöst werden kann.

30

Angesichts dieser Probleme im Stand der Technik liegt der Erfindung die Aufgabe zugrunde, Beschichtungsmaterialien der eingangs beschriebenen Art bereitzustellen, deren selbstreinigende Eigenschaften dauerhaft erhalten bleiben, wenn sie von Zeit zu Zeit Re-
gen, bewegtem Wasser oder mechanischen Belastungen, wie etwa Wind, ausgesetzt sind.

35

Erfindungsgemäß wird diese Aufgabe durch eine Weiterbildung der bekannten Be-
schichtungsmaterialien gelöst, die im wesentlichen dadurch gekennzeichnet ist, daß das

Bindemittel zumindest teilweise katalytisch abbaubar ist und das Beschichtungsmaterial mindestens ein katalytisch wirksames Mittel enthält. Dabei wird die Zusammensetzung des Beschichtungsmaterials zur Vermeidung der bei den bekannten Beschichtungsmaterialien auf Basis mineralischer Farben auftretenden unerwünschten Kreidung zweckmäßigerweise 5 so eingestellt, daß der photokatalytische Abbau des Bindemittels der Kreidungsstufe 1 gemäß DIN EN ISO 4628-6 entspricht oder geringer ist. Der dauerhafte Erhalt der gewünschten selbstreinigenden Eigenschaften kann im Rahmen der Erfindung dadurch sichergestellt werden, daß bei Einsatz des erfindungsgemäßen Beschichtungsmaterials als Außenbeschichtung bei einer Freibewitterung gemäß EN ISO 2810 (Klima Da, Probenkörper vertikal 10 und dem Äquator zugewandt ausgerichtet) pro Jahr durch den photokatalytischen Abbau des Bindemittels eine Verminderung der Schichtdicke des Beschichtungsmaterials um 0,1 µm oder mehr, vorzugsweise 1 µm oder mehr, erzeugt wird.

Diese Erfindung geht auf die Erkenntnis zurück, daß der bei den bekannten Beschichtungsmaterialien beobachtete Verlust der selbstreinigenden Eigenschaften im wesentlichen darauf zurückzuführen ist, daß es neben den in der EP 0 773 514 B1 angesprochenen Beeinträchtigungen der Oberflächenstruktur durch Ablösung von Oberflächenpartikeln bei Kontakt mit Wasser und/oder Detergenzien auch zu Veränderungen der Oberflächenstruktur durch mechanische Belastungen kommen kann. Durch diese beispielsweise 20 durch mit der Luft mitgeführte Partikel hervorgerufenen Belastungen kann es zu einer Beschädigung der Mikrostruktur von Fassadenoberflächen kommen, welche den Verlust der selbstreinigenden Eigenschaften mit sich bringt.

Bei Verwendung erfindungsgemäßer Beschichtungsmaterialien erfolgt eine selbstdämmende Regeneration solchermaßen beschädigter Oberflächen, in dem durch katalytischen Abbau von Bindemittelschichten zwischen den Füllstoffteilchen ständig neue Mikrostrukturen erzeugt werden. Aufgrund der Verwendung von Füllstoffteilchen mit einer Größe und/oder Oberflächenrauhigkeit im Bereich von weniger als 100 µm weisen diese neu erzeugten Oberflächenstrukturen ebenfalls die gewünschte Superhydrophobie auf, so daß 25 Oberflächen gebildet werden können, welche dauerhaft selbstreinigende Eigenschaften behalten. Dabei wird von der Erkenntnis Gebrauch gemacht, daß die gemäß EP 0 772 514 B1 gerade zu vermeidende Ablösung von Oberflächenschichten im Hinblick auf den Erhalt der gewünschten Eigenschaften dann mit Vorteil eingesetzt werden kann, wenn das Beschichtungsmaterial Teilchen mit der gewünschten Oberflächenstruktur bzw. Teilchengröße 30 aufweist.

Dabei führt der beim Einsatz erfindungsgemäßer Beschichtungsmaterialien auftretende katalytische Abbau von Bindemitteln auch nicht zu den beim Einsatz der eingangs beschriebenen mineralischen Farben auftretenden Problemen, weil die Geschwindigkeit des katalytischen Abbaus des Bindemittels durch Einsatz geeigneter, katalytisch wirksamer 5 Mittel so gesteuert werden kann, daß es nicht zu einer sichtbaren Verschmutzung hervorruhenden Anlagerung von Abbauprodukten kommt, weil diese Abbauprodukte in hinreichendem Umfang von Regenwasser abgespült werden und/oder im Verlauf des katalytischen Abbaus flüchtige Materialien erzeugt werden, welche sich erst gar nicht auf den selbstreinigenden Oberflächen ablagern. Die zum Erhalt der gewünschten Regeneration 10 der Oberflächen benötigte Geschwindigkeit kann dabei entsprechend der gewählten Teilchengröße und/oder Oberflächenrauhigkeit so eingestellt werden, daß der katalytische Abbau des Bindemittels auch nicht zu einer Verkürzung von Sanierungsintervallen führt.

Insgesamt wird durch Verwendung erfindungsgemäßer Beschichtungsmaterialien 15 trotz selbsttätiger Regeneration von Oberflächen eine ausreichende Witterungsbeständigkeit erreicht. Unter Witterungsbeständigkeit von Beschichtungsmaterialien, wie etwa Anstrichen, versteht man deren Eigenschaft, den von außen kommenden, beschichtungszerstörenden Einflüssen des Wetters, wie Licht, UV-Strahlung, Temperatur, Sauerstoff, Feuchtigkeit und/oder Wasser, standzuhalten. Bei herkömmlichen Beschichtungsmaterialien wird die 20 Witterungsbeständigkeit dadurch erreicht, daß Beschichtungsbestandteilen, denen eine photokatalytische Wirkung zugeschrieben wird, wie etwa Titandioxid-Pigmente, einer Oberflächenbehandlung zur Reduzierung der photokatalytischen Aktivität unterzogen werden. Auf diese Weise werden bei herkömmlichen Beschichtungen hochstabilisierte Pigmente mit 25 hervorragender Schutzwirkung für Beschichtungsmaterialien erreicht. Durch die noch verbleibende restliche photokatalytische Aktivität dieser bekannten Materialien wird die Schichtdicke so langsam reduziert, daß erst nach vielen Jahren der Außenbewitterung eine Reduzierung der Schichtdicke um wenige µm beobachtet wird.

Von diesen bekannten Materialien unterscheidet sich das erfindungsgemäße Beschichtungsmaterial dadurch, daß durch Zugabe eines photokatalytisch hochwirksamen 30 Mittels ein gewollter Bindemittelabbau erreicht wird, wobei die Abbaugeschwindigkeit durch Wahl des Bindemittels und des photokatalytisch wirksamen Mittels so eingestellt wird, daß sie größer ist als die Abbaugeschwindigkeit herkömmlicher Materialien mit oberflächenbehandelten photokatalytisch wirksamen Mitteln, aber so gering bleibt, daß eine unerwünschte 35 Kreidung vermieden wird.

Im Hinblick auf die gewünschte Einstellbarkeit der Abbaugeschwindigkeit und/oder der Eigenschaften der Abbauprodukte hat es sich als besonders günstig erwiesen, wenn das Bindemittel zumindest teilweise photokatalytisch abbaubar ist und das katalytisch wirkende Mittel mindestens ein photokatalytisch wirksames Metalloxid aufweist.

5

Ein photokatalytisch abbaubares Bindemittel kann eine wässrige Polymerdispersion, eine in Wasser redispersierbare Polymerdispersion, ein hydrophobes Harz und/oder ein Harzvorprodukt aufweisen.

10

Das photokatalytisch wirksame Mittel kann in Form eines photokatalytisch wirksamen Metalloxids vorliegen. Unter Berücksichtigung der gewünschten Abbaueigenschaften kann das photokatalytisch wirksame Mittel ein Oxid von Titan, Zink, Eisen, Mangan, Mo-lybdän und/oder Wolfram, vorzugsweise mit einem Anteil von mindestens 60 Gew.-%, besonders bevorzugt mindestens 80 Gew.-%, insbesondere mindestens 90 Gew.-%, bezogen auf die Gesamtmenge des katalytisch wirksamen Mittels, aufweisen. Eine weitere Einstellbarkeit der katalytischen Eigenschaften und der erzeugten Abbauprodukte ist erreichbar, wenn das katalytisch wirksame Mittel mindestens ein Additiv, insbesondere Ion, ausgewählt aus C, N, S und/oder der aus Pt, Rh, Mn, Cr, Ru, Ni, Pd, Fe, Co, Ir, Cu, Mo, Zr, Re, Ag und Au, in Form ihrer Oxide und/oder Halogenide bestehenden Gruppe, vorzugsweise mit einem Anteil von 40 Gew.-% oder weniger, besonders bevorzugt 20 Gew.-% oder weniger, insbesondere 10 Gew.-% oder weniger, und mehr als 1 Gew.-%, vorzugsweise mehr als 2,5 Gew.-%, insbesondere 5 Gew.-% oder mehr, bezogen auf das Gesamtgewicht des katalytisch wirksamen Mittels, aufweist. Dadurch läßt sich die katalytische Eigenschaft auch mit Wellenlängen z. B. im sichtbaren Bereich des solaren Spektrums anregen, wodurch die Funktion der Beschichtung auch auf z. B. der Sonne abgewandten Nordseiten eines Gebäudes gewährleistet ist. Zum Abbau organischer Materialien einsetzbare Photokatalysatoren sind in der DE 197 57 496 A1 beschrieben. Der Offenbarungsgehalt dieser Schrift wird hinsichtlich des Aufbaus und der Zusammensetzung von Photokatalysatoren hiermit durch ausdrückliche Inbezugnahme in diese Beschreibung aufgenommen.

25

30

35

Beim Einsatz photokatalytisch abbaubarer Bindemittel in Verbindung mit photokatalytisch wirksamen Metalloxiden hat es sich als besonders vorteilhaft erwiesen, daß eine sich selbst erneuernde Oberfläche mit Lotus-Effekt-Eigenschaften erhalten wird, wobei die Selbstreinigung durch einen zusätzlich stattfindenden, photokatalytischen Abbau organischer Verschmutzungen unterstützt wird.

Im Hinblick auf den Erhalt besonders guter Selbstreinigungseigenschaften hat es sich als vorteilhaft erwiesen, wenn das katalytisch wirksame Mittel Zinksulfid, Zinkoxid oder Titandioxid, vorzugsweise in teilkristalliner oder in Anatasform, aufweist.

5 Unter Verwendung erfindungsgemäßer Beschichtungsmaterialien werden besonders gute Selbstreinigungseigenschaften erreicht, wenn der Füllstoff Teilchen mit einer Größe und/oder Oberflächenrauhigkeit von 10 µm oder weniger, insbesondere 1 µm oder weniger, besonders bevorzugt Nanofüllstoffe in Form hochdisperser Kieselsäure aufweist, weil auf diese Weise eine herausragende Superhydrophobie erhalten wird. Das Beschichtungsmaterial enthält zweckmäßigerverweise weniger als 60 Gew.-%, vorzugsweise weniger als 40 Gew.-%, besonders bevorzugt weniger als 30 Gew.-% Füllstoffe mit den gewünschten Teilchenglößen bzw. Oberflächenrauhigkeiten.

10 Im Hinblick auf den Erhalt der gewünschten selbstreinigenden Eigenschaften hat es sich ferner als zweckmäßig erwiesen, wenn das Beschichtungsmaterial mit einem Überschuß an Bindemittel formuliert wird. Demnach bestehen Schichtungen nach der Erfindung aus unterkritischen oder kritischen Formulierungen, die dadurch gekennzeichnet sind, daß der enthaltene Füllstoff mindestens teilweise aus einem Nanopartikel, wie z.B. hochdisperse Kieselsäure, besteht. Unter einer kritischen bzw. unterkritischen Formulierung versteht der Fachmann dabei eine Formulierung, bei der ggf. vorhandene Pigmente, Füllstoffe und ggf. Zwischenräume vollständig vom Bindemittel umgeben bzw. ausgefüllt sind. Die Beschichtungsmaterialoberfläche bzw. unter Verwendung entsprechender Beschichtungsmaterialien erhaltene Filmoberfläche wird im getrockneten und ausgehärteten Zustand von einer geschlossenen Schicht aus Bindemittel und Füllstoffen/Pigmenten gebildet. Eine derart gestaltete Oberfläche einer Beschichtung zeigt noch keine selbstreinigenden Eigenschaften. Durch die Zugabe von photokatalytisch wirksamen Metalloxiden, wie z.B. die in der DE 197 57 496 beschriebenen hochporösen Photokatalysatoren zur Verwertung von sichtbarem Licht bzw. in einfacherster Form auch durch Zinksulfid, Zinkoxid oder Titandioxid, vorzugsweise in teilkristalliner oder Anatasform, wird durch den unter Einwirkung von Tages- bzw. UV-Licht katalytisch induzierten Abbau von organischen Bestandteilen der Bindemittelfilm, beginnend bei der äußeren Schicht der Außenoberfläche, abgebaut. Durch diesen Abbau an Bindemittel werden die vorzugsweise eingesetzten Nanofüllstoffe freigelegt und bilden eine Mikrooberflächenstruktur mit hydrophoben Eigenschaften. Vorteilsweise können auch Kombinationen zwischen Polymerdispersionen und Nanopartikeln, wie z. B. hochdisperse Kieselgele, sog. Nanokomposite, verwendet werden. Bei Nanokompositen

sind die Nanopartikel bereits an der Oberfläche der Polymerdispersionsteilchen angelagert. Durch den photokatalytischen Abbau nicht nur des Bindemittels, sondern auch etwaiger sich auf der Oberfläche befindender organischer Schmutzpartikel wird eine gegenüber dem Stand der Technik deutlich wirksamere und dauerhafte selbstreinigende Funktion erreicht.

5 Dabei wird durch den ständig erfolgenden Abbau an Bindemittel die Oberfläche laufend erneuert und ein Nachlassen der selbstreinigenden Eigenschaften durch den Verlust der Mikrostruktur zuverlässig vermieden.

Der photokatalytisch induzierte Abbau ist gegenüber den bereits beschriebenen
10 kreidenden Oberflächen jedoch stark reduziert, so daß die für kreidende Oberflächen gel-
tenden Nachteile vermieden werden können.

Das erfindungsgemäße Beschichtungsmaterial kann anders als das in der
WO 00/39049 vorgeschlagene Beschichtungsmaterial einen Füllstoff mit einer monomoda-
15 len Teilchengrößenverteilung mit einem mittleren Teilchendurchmesser von 10 µm oder
weniger, insbesondere 1 µm oder weniger, besonders bevorzugt 0,1 µm oder weniger, auf-
weisen.

Gemäß einer besonders bevorzugten Ausführungsform der Erfindung weist das Be-
schichtungsmaterial 10 bis 30 Gew.-%, insbesondere etwa 20 Gew.-% eines photo-
katalytisch abbaubaren Bindemittels, 2 bis 30 Gew.-%, insbesondere 5 bis 15 Gew.-%, be-
sonders bevorzugt etwa 10 Gew.-% eines Füllstoffs mit einer mittleren Teilchengröße von
1 µm oder weniger, insbesondere 0,1 µm oder weniger, wie etwa nanoskalierte Kie-
25 selsäure, 2 bis 15 Gew.-%, insbesondere 3 bis 8 Gew.-%, besonders bevorzugt etwa
5 Gew.-% eines photokatalytisch wirksamen Pigments, wie etwa ggf. mit C, N und/oder S
dotiertes TiO₂, sowie optional 0,01 bis 0,1 Gew.-%, insbesondere 0,05 Gew.-% eines Pig-
mentverteilers, 0,1 bis 1 Gew.-%, insbesondere etwa 0,3 Gew.-% eines Verdickungsmittels,
5 bis 3 Gew.-%, insbesondere 10 bis 20 Gew.-% eines weiteren Füllstoffs, wie etwa eines
feinen Quarz-Füllstoffs, 10 bis 20 Gew.-%, insbesondere etwa 15 Gew.-% eines Pigments,
30 2 bis 8 Gew.-%, insbesondere etwa 6 Gew.-% eines Hydrophobierungsmittels, bis zu
4 Gew.-% eines Lösemittels, bis zu 0,8 Gew.-% eines Konservierungsmittels und/oder bis
zu 35 Gew.-% Wasser auf. Nachstehend ist eine bevorzugte Beispielrezeptur erfindungs-
gemäßer Beschichtungsmaterialien angegeben:

	Gew.-%
Wasser	26,6
Pigmentverteiler	0,05
Verdicker	0,3
Bindemittel	20
Quarz-Füllstoff fein	15
nanoskalierte Kieselsäure	10
Pigment TiO ₂	15
photokatalytisches Pigment	5
Hydrophobierung	6
Lösemittel	2
Konservierung	0,05
	100,00

Zusammenfassend ist festzustellen, daß der Nachteil aller Anwendungen von den
 5 Lotuseffekt ausnutzenden selbstreinigenden Oberflächen im Rahmen der Erfindung durch
 eine Kombination der den Lotuseffekt bewirkenden Nanotechnologie und der Photokatalyse
 überwunden wird. Durch den Lotuseffekt einer Oberfläche mit einer Mikro/Nanostruktur wird
 erreicht, daß die Kontaktfläche von Wasser äußerst gering wird und die Energiewechselwir-
 kung zwischen Wasser und Oberfläche unter 1 % sinkt. Die Dauerhaftigkeit einer solchen
 10 Beschichtung wird erfindungsgemäß dadurch verbessert, daß dem zur Herstellung dieser
 Beschichtungsstruktur verwendeten Beschichtungsmaterial nanoskalierte Teilchen, wie
 etwa Nanogele auf Basis von Kieselsäure, zugegeben werden, die bei fortlaufender Abwit-
 terung der Oberfläche immer wieder die wirksame Oberflächenstruktur erneuern. Dazu wird
 im Rahmen der Erfindung die Photokatalyse spezifisch eingesetzt. Es wird dabei von der
 15 Erkenntnis Gebrauch gemacht, daß bereits in der Schichtdicke einer Farbe von nur etwa
 150 µm durch Beimischen von nanoskalierten Füllstoffen unzählige virtuelle nanoskalierte
 Oberflächenschichten vorhanden sind, so daß bei Abwitterung einer äußeren Oberflächen-
 schicht automatisch die nächste Oberflächenschicht zur Wirkung kommt. Dabei wird erfin-
 dungsgemäß das die nanoskalierten Füllstoffe umgebende Bindemittel abgebaut, wodurch
 20 (neue) Nanostrukturen an der Oberfläche hervorgebracht werden.

ANSPRÜCHE

1. Beschichtungsmaterial mit einem Bindemittel und mindestens einem Teilchen mit einer Größe und/oder Oberflächenrauhigkeit von 10 µm oder weniger, vorzugsweise 1 µm oder weniger, insbesondere 0,1 µm oder weniger aufweisenden Füllstoff sowie einem photokatalytisch wirksamen Mittel, dadurch gekennzeichnet, daß das Bindemittel zumindest teilweise durch die photokatalytische Wirkung abgebaut wird, vorzugsweise derart, daß der photokatalytische Abbau der Kreidungsstufe 1 gemäß DIN EN ISO 4628-6 entspricht oder geringer ist, und so eine mikrostrukturierte, selbstreinigende Oberfläche entsteht, vorzugsweise dadurch, daß bei einer Freibewitterung gemäß EN ISO 2810 (Klima Da, Probenkörper vertikal und dem Äquator zugewandt ausgerichtet) die Schichtdicke einer aus dem Beschichtungsmaterial gebildeten Außenbeschichtung pro Jahr photokatalytisch um 0,1 µm oder mehr, vorzugsweise 1 µm oder mehr, reduziert wird.
- 15 2. Beschichtungsmaterial nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß das Bindemittel zumindest teilweise photokatalytisch abbaubar ist und das katalytisch wirksame Mittel mindestens ein photokatalytisch wirksames Metalloxid aufweist.
- 20 3. Beschichtungsmaterial nach Anspruch 1 oder 2, dadurch gekennzeichnet, daß das Bindemittel eine wässrige Polymerdispersion, eine in Wasser redispersierbare Polymerdispersion, ein hydrophobes Harz und/oder ein Harzvorprodukt oder sog. Nanokomposit aufweist.
- 25 4. Beschichtungsmaterial nach einem der vorhergehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, daß das Bindemittel Silikon oder Silikat enthält.
- 30 5. Beschichtungsmaterial nach einem der vorhergehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, daß das katalytisch wirksame Mittel ein Oxid von Titan, Zink, Eisen, Mangan, Molybdän und/oder Wolfram, in einem Anteil von 60 Gew.-% oder mehr, vorzugsweise 80 Gew.-% oder mehr, insbesondere 90 Gew.-% oder mehr, bezogen auf das Gesamtgewicht des katalytisch wirksamen Mittels, aufweist.
- 35 6. Beschichtungsmaterial nach einem der vorhergehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, daß das katalytisch wirksame Mittel mindestens ein Additiv, insbesondere Ion, ausgewählt aus C, N, S und/oder der aus Pt, Rh, Mn, Cr, Ru, Ni, Pd, Fe, Co, Ir, Cu,

Mo, Zr, Re, Ag und Au in Form ihrer Oxide und/oder Halogenide bestehenden Gruppe, vorzugsweise mit einem Anteil von 40 Gew.-% oder weniger, besonders bevorzugt 20 Gew.-% oder weniger, insbesondere 10 Gew.-% oder weniger und mehr als 1 Gew.-%, vorzugsweise mehr als 2,5 Gew.-%, insbesondere 5 Gew.-% oder mehr, bezogen auf das Gesamtgewicht des katalytisch wirksamen Mittels, aufweist.

7. Beschichtungsmaterial nach einem der vorhergehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, daß das photokatalytisch wirksame Mittel aus Titandioxid, insbesondere aus mit C, N und/oder S dotiertem TiO₂, in amorpher, teilkristalliner oder Anatasform besteht.

10

8. Beschichtungsmaterial nach einem der vorhergehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, daß der Füllstoff Teilchen mit einer Größe und/oder Oberflächenrauhigkeit von 10 µm oder weniger, insbesondere 1 µm oder weniger, besonders bevorzugt Nanofüllstoffe in Form hochdisperter Kieselsäure, aufweist.

15

9. Beschichtungsmaterial nach einem der vorhergehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, daß es sich bei den Nanofüllstoffen in Form hochdisperter Kieselsäure um Kieselgele handelt, die vorzugsweise durch Fällung im Sol-Gel-Prozeß hergestellt werden.

20

10. Beschichtungsmaterial nach einem der vorhergehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, daß mindestens ein Füllstoff eine monomodale Teilchengrößenverteilung mit einem mittleren Teilchendurchmesser von 10 µm oder weniger, insbesondere 1 µm oder weniger, besonders bevorzugt 0,1 µm oder weniger, aufweist.

25

11. Beschichtungsmaterial nach einem der vorhergehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, daß das Beschichtungsmaterial mit einem Überschuß an Bindemittel formuliert ist.

30

12. Beschichtungsmaterial nach einem der vorhergehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, daß es Pigmente und/oder handelsübliche Additive, insbesondere Erstarrungsbeschleuniger und/oder -verzögerer, aufweist.

35

13. Beschichtungsmaterial nach einem der vorhergehenden Ansprüche mit 10 bis 30 Gew.-%, insbesondere etwa 20 Gew.-% eines photokatalytisch abbaubaren Bindemittels, 2 bis 30 Gew.-%, insbesondere 5 bis 15 Gew.-%, besonders bevorzugt etwa

10 Gew.-% eines Füllstoffs mit einer mittleren Teilchengröße von 1 µm oder weniger, insbesondere 0,1 µm oder weniger, wie etwa nanoskalierter Kieselsäure, 2 bis 15 Gew.-%, insbesondere 3 bis 8 Gew.-%, besonders bevorzugt etwa 5 Gew.-% eines photokatalytisch wirksamen Pigments, wie etwa ggf. mit C, N und/oder S dotiertes TiO₂, sowie optional 0,01
5 bis 0,1 Gew.-%, insbesondere 0,05 Gew.-% eines Pigmentverteilers, 0,1 bis 1 Gew.-%, insbesondere etwa 0,3 Gew.-% eines Verdickungsmittels, 5 bis 30 Gew.-%, insbesondere 10 bis 20 Gew.-% eines weiteren Füllstoffs, wie etwa eines feinen Quarz-Füllstoffs, 10 bis 20 Gew.-%, insbesondere etwa 15 Gew.-% eines Pigments, 2 bis 8 Gew.-%, insbesondere etwa 6 Gew.-% eines Hydrophobierungsmittels, bis zu 4 Gew.-% eines Lösemittels, bis zu
10 0,8 Gew.-% eines Konservierungsmittels und/oder bis zu 35 Gew.-% Wasser.

14. Verwendung eines Beschichtungsmaterials nach einem der vorhergehenden Ansprüche zur Beschichtung von Fassaden, insbesondere Außenfassaden, und/oder anderen Bauwerksteilen.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International Application No PCT/EP2005/004033

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER
IPC 7 C08J/04 C09D183/04 C04B20/00 C04B26/00 C04B41/48 C04B41/49

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)
IPC 7 C08J C09D C04B

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practical, search terms used)

EPO-Internal

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category °	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	US 2002/172773 A1 (GHOSH CHANCHAL KUMAR ET AL) 21 November 2002 (2002-11-21) paragraphs '0041!, '0073!, '0101!, '0121!, '0142! -----	1-14
X	US 6 063 849 A (MORRIS ET AL) 16 May 2000 (2000-05-16) column 1, line 23 column 2, line 54 - line 65 column 5, line 1 - line 14 column 7, line 39 -----	1-14

Further documents are listed in the continuation of box C.

Patent family members are listed in annex.

° Special categories of cited documents :

- "A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance
- "E" earlier document but published on or after the international filing date
- "L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)
- "O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means
- "P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention

"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone

"Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art.

"&" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search	Date of mailing of the international search report
---	--

9 September 2005

15/09/2005

Name and mailing address of the ISA
European Patent Office, P.B. 5818 Patentlaan 2 NL - 2280 HV Rijswijk Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl, Fax: (+31-70) 340-3016

Authorized officer

Trauner, H-G

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International Application No
PCT/EP2005/004033

Patent document cited in search report		Publication date	Patent family member(s)	Publication date	
US 2002172773	A1	21-11-2002	US 2002144712 A1 US 2002102359 A1 US 2002045010 A1 US 2002028288 A1 US 2004034157 A1 AU 6840301 A AU 6840401 A BR 0111623 A BR 0111681 A BR 0116842 A BR 0116846 A CA 2410362 A1 CA 2410600 A1 CA 2431776 A1 CA 2431780 A1 CA 2431925 A1 CN 1436104 A CN 1439041 A CZ 20024049 A3 CZ 20024050 A3 EP 1355992 A1 EP 1360244 A2 EP 1299481 A2 EP 1290123 A2 EP 1355995 A2 JP 2004503662 T JP 2004504925 T JP 2004518786 T JP 2004519373 T JP 2004519545 T MX PA02012432 A MX PA02012433 A MX PA03006828 A MX PA03006829 A MX PA03006830 A WO 0196511 A2 WO 0196512 A2 WO 02070612 A1 WO 02074448 A2 WO 02060998 A2 US 2002176982 A1 US 2002160224 A1 US 2003034051 A1 US 2003180466 A1 US 2004170822 A1 CA 2446208 A1 EP 1395521 A1 JP 2004532729 T MX PA03011177 A	10-10-2002 01-08-2002 18-04-2002 07-03-2002 19-02-2004 24-12-2001 24-12-2001 06-05-2003 07-10-2003 16-12-2003 25-02-2004 20-12-2001 20-12-2001 12-09-2002 26-09-2002 08-08-2002 13-08-2003 27-08-2003 16-04-2003 13-08-2003 29-10-2003 12-11-2003 09-04-2003 12-03-2003 29-10-2003 05-02-2004 19-02-2004 24-06-2004 02-07-2004 02-07-2004 25-04-2003 25-04-2003 13-11-2003 13-11-2003 13-11-2003 20-12-2001 20-12-2001 12-09-2002 26-09-2002 08-08-2002 28-11-2002 31-10-2002 20-02-2003 25-09-2003 02-09-2004 12-12-2002 10-03-2004 28-10-2004 27-02-2004	10-10-2002 01-08-2002 18-04-2002 07-03-2002 19-02-2004 24-12-2001 24-12-2001 06-05-2003 07-10-2003 16-12-2003 25-02-2004 20-12-2001 20-12-2001 12-09-2002 26-09-2002 08-08-2002 13-08-2003 27-08-2003 16-04-2003 13-08-2003 29-10-2003 12-11-2003 09-04-2003 12-03-2003 29-10-2003 05-02-2004 19-02-2004 24-06-2004 02-07-2004 02-07-2004 25-04-2003 25-04-2003 13-11-2003 13-11-2003 13-11-2003 20-12-2001 20-12-2001 12-09-2002 26-09-2002 08-08-2002 28-11-2002 31-10-2002 20-02-2003 25-09-2003 02-09-2004 12-12-2002 10-03-2004 28-10-2004 27-02-2004
US 6063849	A	16-05-2000	US 5916947 A AU 4166896 A WO 9617007 A1	29-06-1999 19-06-1996 06-06-1996	

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Internationales Aktenzeichen
PCT/EP2005/004033

A. KLASIFIZIERUNG DES ANMELDUNGSGEGENSTANDES				
IPK 7 C08J7/04 C09D183/04 C04B20/00 C04B26/00 C04B41/48 C04B41/49				
Nach der Internationalen Patentklassifikation (IPK) oder nach der nationalen Klassifikation und der IPK				
B. RECHERCHIERTE GEBiete				
Recherchierte Mindestprüfstoff (Klassifikationssystem und Klassifikationssymbole) IPK 7 C08J C09D C04B				
Recherchierte aber nicht zum Mindestprüfstoff gehörende Veröffentlichungen, soweit diese unter die recherchierten Gebiete fallen				
Während der internationalen Recherche konsultierte elektronische Datenbank (Name der Datenbank und evtl. verwendete Suchbegriffe) EPO-Internal				
C. ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN				
Kategorie ^a	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile			Betr. Anspruch Nr.
X	US 2002/172773 A1 (GHOSH CHANCHAL KUMAR ET AL) 21. November 2002 (2002-11-21) Absätze '0041!, '0073!, '0101!, '0121!, '0142! -----			1-14
X	US 6 063 849 A (MORRIS ET AL) 16. Mai 2000 (2000-05-16) Spalte 1, Zeile 23 Spalte 2, Zeile 54 – Zeile 65 Spalte 5, Zeile 1 – Zeile 14 Spalte 7, Zeile 39 -----			1-14
<input type="checkbox"/> Weitere Veröffentlichungen sind der Fortsetzung von Feld C zu entnehmen <input checked="" type="checkbox"/> Siehe Anhang Patentfamilie				
° Besondere Kategorien von angegebenen Veröffentlichungen : "A" Veröffentlichung, die den allgemeinen Stand der Technik definiert, aber nicht als besonders bedeutsam anzusehen ist "E" älteres Dokument, das jedoch erst am oder nach dem internationalen Anmeldedatum veröffentlicht worden ist "L" Veröffentlichung, die geeignet ist, einen Prioritätsanspruch zweifelhaft erscheinen zu lassen, oder durch die das Veröffentlichungsdatum einer anderen im Recherchenbericht genannten Veröffentlichung belegt werden soll oder die aus einem anderen besonderen Grund angegeben ist (wie ausgeführt) "O" Veröffentlichung, die sich auf eine mündliche Offenbarung, eine Berufung, eine Ausstellung oder andere Maßnahmen bezieht "P" Veröffentlichung, die vor dem internationalen Anmeldedatum, aber nach dem beanspruchten Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist				
"T" Spätere Veröffentlichung, die nach dem internationalen Anmeldedatum oder dem Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist und mit der Anmeldung nicht kollidiert, sondern nur zum Verständnis des der Erfindung zugrundeliegenden Prinzips oder der ihr zugrundeliegenden Theorie angegeben ist "X" Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann allein aufgrund dieser Veröffentlichung nicht als neu oder auf erforderlicher Tätigkeit beruhend betrachtet werden "Y" Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann nicht als auf erforderlicher Tätigkeit beruhend betrachtet werden, wenn die Veröffentlichung mit einer oder mehreren anderen Veröffentlichungen dieser Kategorie in Verbindung gebracht wird und diese Verbindung für einen Fachmann naheliegend ist "&" Veröffentlichung, die Mitglied derselben Patentfamilie ist				
Datum des Abschlusses der internationalen Recherche		Absendedatum des internationalen Recherchenberichts		
9. September 2005		15/09/2005		
Name und Postanschrift der Internationalen Recherchenbehörde Europäisches Patentamt, P.B. 5818 Patentlaan 2 NL - 2280 HV Rijswijk Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl, Fax: (+31-70) 340-3016		Bevollmächtigter Bediensteter Trauner, H-G		

INTERNATIONALES RECHERCHENBERICHT

Internationales Aktenzeichen
PCT/EP2005/004033

Im Recherchenbericht angeführtes Patentdokument	Datum der Veröffentlichung	Mitglied(er) der Patentfamilie	Datum der Veröffentlichung
US 2002172773 A1	21-11-2002	US 2002144712 A1 US 2002102359 A1 US 2002045010 A1 US 2002028288 A1 US 2004034157 A1 AU 6840301 A AU 6840401 A BR 0111623 A BR 0111681 A BR 0116842 A BR 0116846 A CA 2410362 A1 CA 2410600 A1 CA 2431776 A1 CA 2431780 A1 CA 2431925 A1 CN 1436104 A CN 1439041 A CZ 20024049 A3 CZ 20024050 A3 EP 1355992 A1 EP 1360244 A2 EP 1299481 A2 EP 1290123 A2 EP 1355995 A2 JP 2004503662 T JP 2004504925 T JP 2004518786 T JP 2004519373 T JP 2004519545 T MX PA02012432 A MX PA02012433 A MX PA03006828 A MX PA03006829 A MX PA03006830 A WO 0196511 A2 WO 0196512 A2 WO 02070612 A1 WO 02074448 A2 WO 02060998 A2 US 2002176982 A1 US 2002160224 A1 US 2003034051 A1 US 2003180466 A1 US 2004170822 A1 CA 2446208 A1 EP 1395521 A1 JP 2004532729 T MX PA03011177 A	10-10-2002 01-08-2002 18-04-2002 07-03-2002 19-02-2004 24-12-2001 24-12-2001 06-05-2003 07-10-2003 16-12-2003 25-02-2004 20-12-2001 20-12-2001 12-09-2002 26-09-2002 08-08-2002 13-08-2003 27-08-2003 16-04-2003 13-08-2003 29-10-2003 12-11-2003 09-04-2003 12-03-2003 29-10-2003 05-02-2004 19-02-2004 24-06-2004 02-07-2004 02-07-2004 25-04-2003 25-04-2003 13-11-2003 13-11-2003 13-11-2003 20-12-2001 20-12-2001 12-09-2002 26-09-2002 08-08-2002 28-11-2002 31-10-2002 20-02-2003 25-09-2003 02-09-2004 12-12-2002 10-03-2004 28-10-2004 27-02-2004
US 6063849 A	16-05-2000	US 5916947 A AU 4166896 A WO 9617007 A1	29-06-1999 19-06-1996 06-06-1996